

ELECTRODE, ELECTRODE COMPOSITION, FUEL CELL USING THE SAME AND ELECTRODE PRODUCING METHOD

Publication number: JP2002246033

Publication date: 2002-08-30

Inventor: NAKANO YOSHIHIKO; SUMINO HIROYASU; YONEZU MAKI;
TAKASHITA MASAHIRO; MIYAMOTO HIROHISA

Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO

Classification:

- international: H01M4/86; H01M4/88; H01M4/92; H01M8/10; H01M4/86; H01M4/88;
H01M4/90; H01M8/10; (IPC1-7): H01M4/86; H01M4/88; H01M4/92;
H01M8/10

- European:

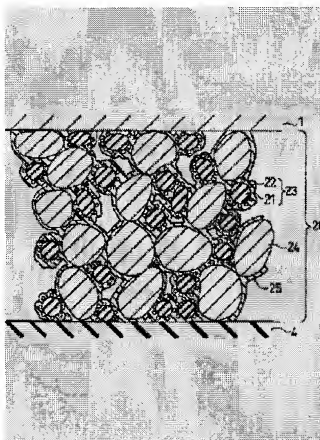
Application number: JP20010036890 20010214

Priority number(s): JP20010036890 20010214

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002246033

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode having catalyst particles dispersed uniformly. **SOLUTION:** After highly hydrophilic SiO₂ as a catalyst carrier 21 is dispersed in water, a proton conductive material 25 dissolved in an organic solvent and carbon particles 24 are added into the dispersion water and stirred, whereupon an electrode composition is formed with the catalyst carrier 21 being dispersed uniformly. By further evaporating the water and the organic solvent, the electrode is produced with the catalyst particles dispersed uniformly.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-246033

(P2002-246033A)

(43) 公開日 平成14年8月30日 (2002.8.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-グ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	B 5 H 0 1 8
4/88		4/88	Z 5 H 0 2 6
			K
4/92		4/92	
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-36890(P2001-36890)

(22) 出願日 平成13年2月14日 (2001.2.14)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 中野 義彦

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 角野 裕康

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外2名)

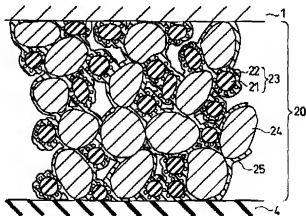
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極、電極用組成物、それを用いた燃料電池、および電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 触媒粒子が均一に分散させた電極の提供。

【解決手段】 触媒担体 2 1 として親水性の高い Si O₂ を水中に分散させた後に、有機溶媒に溶解されたプロトン伝導性物質 2 5 およびカーボン粒子 2 4 を分散水に加えて攪拌すると、触媒担体 2 1 が均一に分散した電極用組成物が形成され、さらに水および有機溶媒を蒸発させることで触媒粒子が均一に分散した電極が作製される。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】白金またはその合金からなる金属粒子を SiO_2 を主成分とする触媒担体表面に担持する触媒粒子と、導電性粒子と、プロトン伝導性物質とを有することを特徴とする電極。

【請求項2】前記触媒担体は、 SiO_2 単独、あるいは SiO_2 成分を50wt%以上含有するルイス酸性を呈する複合酸化物であることを特徴とする請求項1記載の電極。

【請求項3】白金またはその合金からなる金属粒子を SiO_2 を主成分とする触媒担体表面に担持する触媒粒子を水中に分散して触媒粒子分散水を調製する触媒粒子分散工程と、プロトン伝導性物質を溶解した有機溶媒と前記触媒粒子分散液とを含有する混合液を調製する混合工程と、前記触媒粒子分散液、前記有機溶媒あるいは前記混合液中に導電性粒子を分散させる導電粒子分散工程と、前記混合液を乾燥し、前記水および前記有機溶媒を除去する乾燥工程とを有することを特徴とする電極の製造方法。

【請求項4】白金またはその合金からなる金属粒子を SiO_2 を主成分とする触媒担体表面に担持する触媒粒子と、導電性粒子と、プロトン伝導性物質と、水とを含有することを特徴とする電極用組成物。

【請求項5】前記プロトン伝導性物質は、有機溶媒中に溶解されていることを特徴とする請求項4記載の電極用組成物。

【請求項6】水素元素を含有する燃料が供給される燃料極と、酸素が供給される酸化剤極と、前記燃料極および酸化剤極とに挟持されてなるプロトン伝導性層とを具備する燃料電池において、

前記燃料極および前記酸化剤極の少なくとも一方は、白金またはその合金からなる金属粒子を SiO_2 を主成分とする触媒担体表面に担持する触媒粒子と、導電性粒子と、プロトン伝導性物質とを含有することを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電極、電極用組成物およびそれを用いた燃料電池に係わり、特にプロトンの授受を行うための電極、電極用組成物およびそれを用いた燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、電池内で水素やメタノール等の燃料を電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換して取り出すものであり、火力発電のように燃料の燃焼による NO_x や SO_x などの発生がないため、クリーンな電気エネルギー供給源として注目されている。

【0003】従来の燃料電池の電極構造は、例えば、カ

2

ソード用集電体/カソード/プロトン伝導性膜/アノード/アノード集電体を順次積層した5層構造となっている。

【0004】アノードやカソードなどの電極は、従来カーボンなどの触媒担体表面に白金あるいは白金合金などの金属粒子を担持させた触媒と、例えばスルホン酸基を有するフッ素樹脂などに代表されるプロトン伝導性物質とからなる組成物が用いられている。触媒担体としてカーボンを使用するのは、カーボンが導電性を有するため、金属粒子表面で発生した電子を取り出すために有効だと考えられているからである。

【0005】この触媒とプロトン伝導性物質とを均一に分散させるために、通常プロトン伝導性物質を有機溶媒中に溶解した状態でカーボン微粒子と混合する必要がある。しかし、白金及びその合金などの金属粒子をカーボン表面に担持させた触媒は、酸素を含有する雰囲気中有機溶媒（特にアルコール）と接触すると発火してしまうという問題が生じる。

【0006】そのため、従来電極作製時には、まず、水中に触媒を分散させることで、空気（酸素）の存在下で有機溶媒が触媒表面に直接接触させないようにした上で、プロトン伝導性物質を溶解した有機溶媒と混合してスラリー化した後、有機溶媒および水を揮発させて電極を作製していた。

【0007】しかしながら、このようにして得られた電極を用いて燃料電池を組み立てると電池特性にばらつきが生じ、ほとんどの場合に燃料電池を効率よく発電できないという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の製造方法で得られた電極を燃料電池に使用した場合、効率よく発電を行うことができないという問題があった。

【0009】本発明は、このような問題に鑑みて為されたものであり、発電効率の高い電極、電極用組成物、それを用いた燃料電池、および電極の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の電極は、白金またはその合金からなる金属粒子を SiO_2 を主成分とする触媒担体表面に担持する触媒粒子と、導電性粒子と、プロトン伝導性物質とを含有することを特徴とする。

【0011】前記触媒担体は、 SiO_2 単独、あるいは SiO_2 成分を50wt%以上含有するルイス酸性を呈する複合酸化物であることが好ましい。

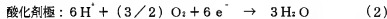
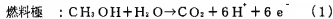
【0012】本発明の電極の製造方法は、白金またはその合金からなる金属粒子を SiO_2 を主成分とする触媒担体表面に担持する触媒粒子を水中に分散して触媒粒子分散水を調製する触媒粒子分散工程と、プロトン伝導性物質を溶解した有機溶媒と前記触媒粒子分散液とを含有

する混合液を調製する混合工程と、前記触媒粒子分散液、前記有機溶媒あるいは前記混合液中に導電性粒子を分散させる導電粒子分散工程と、前記混合液を乾燥し、前記水および前記有機溶媒を除去する乾燥工程とを有することを特徴とする。

【0013】本発明の電極用組成物は、白金またはその合金からなる金属粒子を SiO_2 を主成分とする触媒担体表面に担持する触媒粒子と、導電性粒子と、プロトン伝導性物質と、水とを含有することを特徴とする。

【0014】前記プロトン伝導性物質は、有機溶媒中に溶解されていてもよい。

【0015】本発明の燃料電池は、水素元素を含有する燃料が供給される燃料極と、酸素が供給される酸化剤極と、前記燃料極および酸化剤極とに挟持されてなるプロトン伝導体層とを具備する燃料電池において、前記燃料*



このように、燃料極 2 で発生したプロトンはプロトン伝導性膜へ、電子は一方の集電体 1 へ移動し、酸化剤極 4 では他方の集電体 1 から供給される電子とプロトン伝導性膜 3 から供給されるプロトンと酸素とを反応させることで、一対の集電体 1 の間に電流を流す。

【0020】したがって、それぞれの電極（燃料極および酸化剤極）は、化学式（1）あるいは化学式（2）の反応を生じさせる触媒としての特性、触媒粒子および集電体間の導電特性の他に、触媒粒子およびプロトン伝導性膜間のプロトン伝導特性が求められる。

【0021】本発明においては、電極構造を図 2 に示すような構造としたことで、前述の 3 つの特性を効率よく発揮させることを可能にした。

【0022】図 2 は本発明の電極近傍を模式的に示した拡大図であるが、触媒担体 2 1 および触媒特性を発揮する白金またはその合金からなる金属粒子 2 2（以下、白金系金属粒子と呼ぶ）で構成される触媒粒子 2 3 と、導電性粒子 2 4 と、プロトン伝導性物質 2 5 とから形成された電極 2 0 である。

【0023】この電極 2 0 では、電子は導電性粒子 2 4 を介して集電体 1—白金系金属粒子 2 2 間を移動し、プロトンはプロトン伝導性物質 2 5 を介して白金系金属粒子 2 2—プロトン伝導性膜 4 間を移動する。このような構成の電極は、触媒粒子 2 3 とプロトン伝導性物質とが均一に分散するためにプロトン伝導性も含めた前述の 3 つの特性を効率的に発揮させることを可能にした。

【0024】すなわち、従来の炭素担体（導電機能を兼ね備えた触媒担体）表面に白金系金属粒子を担持させた触媒粒子とプロトン伝導性物質からなる電極は、その製造工程において、撥水性の高いカーボンは水と共に攪拌しても均一に分散せずに凝集体となるため、プロトン伝導性物質（有機溶媒中に溶解したプロトン伝導性物質）が凝集体中に進入できない。そのため、得られる電

* 極および前記酸化剤極の少なくとも一方は、白金またはその合金からなる金属粒子を SiO_2 を主成分とする触媒担体表面に担持する触媒粒子と、導電性粒子と、プロトン伝導性物質とを含有することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】まず、燃料電池の基本構成を図 1 に示す。

【0017】図 1 においては、集電体 1、燃料極 2、プロトン伝導性膜 3、酸化剤極 4 および集電体 1 が順次積層されて燃料電池（起電部）5 が構成されている。

【0018】燃料極 2 にメタノールおよび水からなる混合燃料が、酸化剤極 4 に空気（酸素）が供給されると、それぞれの電極において化学式（1）および化学式（2）で示す触媒反応が生じる。

【0019】

極中における触媒粒子（白金系金属粒子）とプロトン伝導性物質との接触率が低くなり、白金系金属粒子で生成されるプロトンをプロトン伝導性膜へ移動させることができなくなっていた。

【0025】本発明者らは、図 2 に示したように、電極 2 0 中に導電性粒子 2 4 を分散させることで、触媒担体 2 1 への親水性材料を可能にし、その結果白金系金属粒子 2 2 とプロトン伝導性膜 4 との間のプロトン導電効率を高め、ひいては燃料電池としてしようした際の発電効率を飛躍的に向上させることを確認し、本発明に至った。

【0026】以下に、触媒粒子 2 3、導電性粒子 2 4 およびプロトン伝導性物質 2 5 について詳細に説明する。

【0027】＜触媒粒子 2 3＞触媒粒子は、白金系金属粒子 2 2 と、この白金系金属粒子を担持する触媒担体 2 1 とを具備する。

【0028】本発明に係る触媒担体は、前述のように導電特性を有するの必要はなく、親水性材料である SiO_2 単独あるいは SiO_2 を主成分とする粒子を使用することができる。 SiO_2 を主成分とする粒子とは、 SiO_2 と他の成分との混合物であっても良く、 $\text{SiO}_2-\text{M}_1\text{O}_x$ で示される複合酸化物であってもよく（ M は任意の元素）、 SiO_2 成分が 50 モル％以上含有された粒子であることが望ましい。

【0029】特に、ルイス酸性を示す $\text{SiO}_2-\text{M}_1\text{O}_x$ で示される複合酸化物を使用することが好ましく、例えば M として第 2 周期～6 周期の元素の中から選ばれた少なくとも 1 種以上の元素であることが望ましい。ルイス酸性を示すより具体的な材料としては、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2-WO_3 、 $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2-\text{MoO}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{RuO}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Ir}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{PtO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Rh}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2-PdO 、 $\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$

$\text{SiO}_2\text{-Hf}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-MnO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ などが挙げられるが限定されるわけではない。

【0030】触媒担体の平均粒径としては、10 nm～1 μmの範囲内にあるものが好ましい。平均粒径が10 nmよりも小さい場合触媒担体の製造性、取扱い性が困難になり、1 μmよりも大きいと後述する導電性粒子と接触する白金系金属粒子の接触する比率が低下する。また触媒担体の比表面積（BET法による測定）としては、10～2500 m²/g 範囲の物が良く、特に50～600 m²/gの物が良い。比表面積が10よりも小さいと白金系金属粒子の担持できる量が少なくなり、2500 m²/gを超えるとその合成が困難であり製造性に問題がある。

【0031】本発明に係る白金系微粒子（白金またはその合金からなる微粒子）とは、前述した化学式（1）あるいは化学式（2）の反応を活性化させる金属からなる微粒子である。

【0032】前記白金合金において白金と合金化される金属としては、例えばRu、Rh、Ir、OsあるいはPtなどの白金族元素や、第4周期～第6周期の遷移金属などが挙げられ、具体的にはPt-Ru、Pt-Ru-Ir、Pt-Ru-Ir-Os、Pt-Ir、Pt-Mo、Pt-Fe、Pt-Co、Pt-Ni、Pt-W、Pt-Sn、Pt-CeあるいはPt-Reなどの合金が挙げられるが特にこれらに制限されるものではない。白金合金中の白金とその他の元素の比率は、その組合せによって異なるが、通常その他の元素比率は、白金中に固溶する範囲内となるように調整される。

【0033】特に、酸化剤としてはPt、燃料極としてはPt-Ru合金からなる微粒子を使用することが好ましい。

【0034】このような材料で構成される白金系金属粒子は、通常1～10 nm程度の平均粒径のものが用いられる。

【0035】次に白金系金属粒子を触媒担体表面に担持させる方法の一例を説明する。

【0036】まず、触媒担体を水中に懸濁させ、40℃～100℃程度に加熱した後に、白金系金属粒子の前駆体を添加する。

【0037】白金系金属粒子の前駆体としては、白金系金属粒子として白金微粒子を得る場合には、例えば塩化白金酸（H₂PtCl₆）、ジニトロジアミノ白金、塩化第二白金、塩化第一白金、ビスアセチラセトナート白金、ジクロロジアン白金、ジクロロテトラミン白金、硫酸第二白金などを用いればよい。また、白金系金属粒子として白金合金を得る場合には、白金微粒子の前駆体にさらに塩化リチウム、塩化リジウム、塩化オスmium、塩化ロジウム、塩化第二鉄、塩化コバルト、

塩化クロム、塩化金、硝酸銀、硝酸ロジウム、塩化パラジウム、硝酸ニッケル、硫酸鉄、塩化銅などの合金成分を含むものを加えた前駆体を使用すればよい。

【0038】このような前駆体を懸濁液中に溶解することで、懸濁液を酸性溶液とする。

【0039】酸性化された懸濁液にアルカリを加え、適宜加熱を続けることで中和し、例えばPt(OH)₂など、白金、あるいは白金合金を構成する金属の水酸化物を生成しこれを触媒担体表面に担持させる。さらにこの懸濁液を濾過・乾燥してPt(OH)₂などが担持された触媒担体を得る。必要に応じこの触媒粒子に水洗・濾過を繰り返し、中和反応により生成される不純物イオンの除去をさらに施してもよい。

【0040】Pt(OH)₂などが担持された触媒粒子を還元雰囲気下に入れ、Pt(OH)₂などを還元して白金系金属粒子を生成することで、触媒担体表面に白金系金属粒子を担持させた触媒粒子が得られる。

【0041】還元雰囲気としては、水素などの還元ガスを含むガス雰囲気中、100℃～900℃、好ましくは200℃～500℃の温度域とすればよい。還元温度が100℃より低いと白金系金属粒子の結晶化が不充分となり、電極に使用した際、粒子径の増大が起こり易くなる。還元温度が900℃よりも高いと白金軽金属粒子の粒子径の増大が起こり触媒活性が低下する。

【0042】触媒粒子中の白金系金属粒子の担持量は、20 wt %から80 wt %とすることが望ましい。20 wt %よりも少ないと電池性能が、80 wt %以上だと触媒担体上にうまく担持できなくなる。

【0043】<導電性粒子24>導電性粒子を構成する材料は、導電材料であれば特に限定されることなく使用でき、例えばカーボン粒子、カーボンファイバーあるいはカーボンナノチューブなどの炭素材料や及び金属粒子を使用することが可能である。特に炭素材料は、低コスト化、量産性、あるいは電極の軽量化の面で好ましい。また、樹脂などの絶縁性材料表面を導電性材料で被覆した粒子を使用することもできる。ただし、電極中をプロトンが移動することから、電極使用時には電極中は酸性状態になるため導電性材料としては耐酸性の高い材料、例えば炭素材料や貴金属材料を使用することが望ましい。

【0044】導電性粒子の平均粒径としては、5 nm～50 μmのものが使用できるが、特に100 nm～10 μmのものを使用することが望ましい。導電性粒子の粒径が100 nmよりも小さいと導電粒子同士が接触しなくなる恐れがあり、電極中に導電パスが形成されなくなる恐れがあり、10 μmよりも大きいと電極中に導電性粒子を均一に分散させることが困難になる。また、導電粒子の形状は球形に限らず、前述したカーボンファイバーなどの繊維形状のものも使用することができ、繊維形状の導電性粒子を使用することで、導電性粒子の比率を

少なくとも電極中の導電バスを形成することが可能である。

【0045】導電性粒子と触媒粒子との比率は、触媒粒子100重量部に対して導電性粒子を10重量部～1000重量部、さらには50重量部～500重量部の範囲内とすることが好ましい。導電性粒子の比率が10重量部より少ないと、導電バスを確保できず、1000重量部よりも多いと触媒粒子の比率が低下し触媒機能が低下する。

【0046】＜プロトン伝導性物質25＞プロトン伝導性物質は、プロトンを伝達できる材料であれば特に制限されることなく使用できる。例えばナフィオン（デュボン社製）、フレミオン（旭化成社製）、アスピレック（旭硝子社製）などのスルホン酸基を持つフッ素樹脂や、タングステン酸やリンタングステン酸などの無機物などが挙げられるが限定されるわけではない。

【0047】電極中のプロトン伝導性物質の比率は、触媒粒子100重量部に対して、1～1000重量部であり、特に10重量部から200重量部がよい。1重量部より少ないと電極のプロトン伝導性が十分に得られず、1000重量部を超えると触媒粒子の比率が低下して触媒機能が低下したり、導電性粒子の比率が低下して導電バスが形成されなくなる恐れがある。

【0048】これらの材料から構成される電極は、気孔率0.1%～85%程度の多孔体であることが望ましい。気孔率が0.1%よりも少ないと、電極の、電極に供給される燃料あるいは酸素との接触面積が小さくなり、前述の化学式(1)あるいは(2)の触媒反応を効率よく行うことができなくなる恐れがある。また気孔率が85%よりも多いと導電性粒子同士の接触確率が低下し、電極中の導電バスが形成されなくなる恐れがある。

【0049】次に、電極の作製方法について説明する。

【0050】本発明の電極の作製においては、前述の触媒粒子、導電性粒子、プロトン伝導性物質、水および有機溶媒を含有する電極組成物を調整した後に、水および有機溶媒を揮発させるなどして除去することで得られる。なお、触媒粒子、導電性粒子およびプロトン伝導性物質の材料や、それぞれの比率については前述した通りの材料および比率とすべし。

【0051】電極組成物は、例えばプロトン伝導性物質を溶解した有機溶媒に導電性粒子を分散させた分散水と、水中に触媒粒子を分散させた懸濁液とを準備し、両者を十分に攪拌・混合することで行われる。

【0052】プロトン伝導性物質を有機溶媒中に溶解したのは、プロトン伝導性物質が一般に水溶性が低く、有機溶媒に対する溶解性が高いからであり、このように溶解することでプロトン伝導性物質を電極組成物中に均一に分散することが可能になる。使用する有機溶媒はプロトン伝導性物質を溶解できるものであれば特に制限されるものではなく、例えばエタノール、1-プロパノール

などを使用することができ、またこれらの有機溶媒と水との混合液を使用することも可能である。

【0053】また、触媒粒子を水中に分散させたのは、白金系金属材料が酸素雰囲気（空気中）で有機溶媒と接触すると発火する恐れがあるため、水によって酸素を遮断した状態で白金系金属材料と有機溶媒とを接触させるためである。

【0054】導電性粒子は、かならずしも有機溶媒中に分散させる必要はなく、例えば触媒と共に水中に分散しても良いし、プロトン伝導性粒子を溶解した有機溶媒と触媒粒子の懸濁液とを混合した混合液に導電性粒子を添加して混合液中で分散させてもよい。ただし、導電性粒子として炭素材料など水との親和性の低い材料を使用する場合、水中に直接導電性粒子を投与すると均一に分散しなくなる恐れがあるため、前述のように親和性の高い有機溶媒中に分散させた後に触媒粒子の懸濁液と混合することが好ましい。但し、表面酸化などで親水化処理を施した炭素材料の場合は、水に直接投与しても大きな問題はない。

【0055】このようにして、電極組成物を得ることができるが、さらに揮発性の高い有機溶媒成分のみ気化させた電極組成物にして、後述する成膜処理を行っても良い。

【0056】さらに、後述する電極組成物の成膜性を良好なものとするために、電極用組成物中の固形成分（導電性粒子および触媒粒子）の比率が2～60wt%の範囲となるように水および有機溶媒の量を調整することが好ましい。

【0057】なお、有機溶媒中への導電性粒子の分散、水中への触媒粒子の分散、あるいは導電性粒子と触媒粒子とを含有する混合液の攪拌などは、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、ペイントシェーカーあるいはナノマイザーなど既知の分散器を用いて行えばよい。

【0058】このようにして得られた電極用組成物は、例えば集電体などを支持体として、この支持体上に塗布した後に乾燥することで電極層を形成することが可能になる。

【0059】集電体としては、例えばカーボンクロスやカーボンペーパーなどの通気性あるいは通液性を持つ材料が使用される。また、必要に応じ集電体表面に撥水処理を施して集電体表面に電極用組成物の膜厚を調整することも可能である。

【0060】また、本発明の電極は、上述した製造方法に限られるものではない。例えば触媒、導電性粒子およびバインダー樹脂からなる多孔体を形成した後に、多孔体の細孔表面にプロトン伝導性物質を以下に示す方法で製造することも可能である。この製造方法を具体的に説明する。

【0061】水中に触媒粒子を分散させ懸濁液、熱可塑性のバインダー樹脂を溶解した有機溶媒中に導電性粒子

および造孔剤を分散させた分散液を調製し、得られた懸濁液および分散液を混合し混合体とし、この混合体を加熱して凝縮する混合体は一体化した固形物となる。

【0062】この固形物を所望の形状に成形し、さらに必要に応じて乾燥させた後、溶解剤に浸漬して造孔剤を溶解することで混合体を多孔体化する。

【0063】この多孔体化した混合体を洗浄した後、水などの無機の液体中に浸漬し、さらにこの液体中にプロトン伝導性物質を溶解した有機溶媒を加える。その結果、混合体の細孔中にプロトン伝導性物質が進入する。さらに細孔中に存在する水や有機溶媒などを揮発させることで、本発明の電極が形成される。

【0064】この製造方法によれば、電極を所望の形状に成形できるため、例えば電極の膜厚を厚くすることが容易である。

【0065】なお、この製造方法においても、触媒粒子、導電性粒子、プロトン伝導性物質の材料、比率などは前述した通りのものとすればよい。

【0066】また、造孔剤は、所定の溶解剤、例えば酸性溶液、アルカリ性溶液などによって溶解され、水や有機溶媒などの前述の固形物中で溶解しないものを使用すればよく、具体的には炭酸リチウム、炭酸アンモニウム、フッ化リチウム、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、リンタンゲン酸又とその塩、リンモリブデン酸とその塩、塩化アンモニウムなどを挙げることができるが、これらに限定されるわけではない。

【0067】固形物中に占める造孔剤の組成比は、1wt%～50wt%の範囲内、さらには5wt%～30wt%の範囲内にすることが好ましい。1wt%より少ないとプロトン伝導性物質が細孔内に含浸できなかったり、含浸したとしても電極内のプロトン伝導性物質の比率が低下してプロトン伝導性が低下する。50wt%を超えると細孔の比率が大きくなり電極の機械的な強度が弱まったり、触媒粒子や導電粒子の比率が低下するため触媒機能や導電機能が十分に得られなくなる。

【0068】また造孔剤の平均粒径は、0.01μm～100μm程度にすることが好ましい。平均粒径が0.01μmよりも小さいと、電極に形成される細孔内にプロトン伝導物質が含浸できなくなるおそれがあり、100μmよりも大きいと、細孔の比表面積が小さくなるため細孔表面に付着するプロトン伝導性物質の量が低下してしまう。

【0069】またバインダー樹脂としては、例えばポリオレフィン、ポリエステル、フッ素樹脂、ポリケトン、ポリエーテル、ポリサルフォンなどの熱可塑性樹脂を使用すればよい。

【0070】バインダー樹脂の量は、触媒と導電性物質の合計100重量部に対して、10～200重量部の範囲とすればよい。100重量部以下では、固形物とした際の成形性が悪くなり、200重量部を超えるとバイン

ダー樹脂が電気抵抗となり電極の導電機能が低下する。

【0071】このようにして得られる集電体表面に形成された燃料極と、集電体表面に形成された酸化剤極とをプロトン伝導性膜を介して圧着することで本発明の燃料電池（起電部）が作製される。

【0072】プロトン伝導性膜としては、電極材料として挙げたプロトン伝導性物質と同様な材料、すなわちスルホン酸基を持つフッ素系樹脂、タングステン酸あるいはリンタンゲン酸などで作られたシートを使用すればよい。

【0073】燃料電池を作製する際の圧着は、例えば100℃～180℃、10～200kg/cm²の条件下で1分～30分程度の条件で熱圧着すればよい。

【0074】また、燃料電池の基本構成は図1に示したが、通常は図1に示す燃料電池セパレータで挟持したものを単セルとし、この単セルを積層した燃料電池を組み立てることで、所望の起電力を達成する。

【0075】この単セルの断面図を図3に示す。

【0076】起電部5は、一对のセパレータ31によって挟持されている。両セパレータ31は導電性材料であり、燃料極2あるいは酸化剤極4にそれぞれの集電体1を介して接続され、また、両セパレータ31間はプロトン導電性膜3によって電気的に絶縁されている。

【0077】また、セパレータ31の集電体1側の面には複数の溝34が形成されており、この溝34に燃料あるいは酸化剤を供給することで、燃料極2あるいは酸化剤極4へ燃料あるいは酸化剤を供給する。

【0078】このようにセパレータで仕切られた起電部を積層することで、起電部を直列接続し燃料電池の高出力化を可能にできる。

【0079】

【実施例】（実施例1）

触媒粒子の作製

触媒担体としてSiO₂-Al₂O₃粉末（エアロジル社製、MOX80、平均粒径0.03μm、比表面積80m²/g、Al₂O₃含有量1%）を用い、この触媒担体20gを水1000mlにホノジナイザーを使って分散させ懸濁液を作製した。

【0080】この懸濁液を、メカニカルスターラー、還流冷却管、滴下漏斗を取り付けたを3つ口フラスコに投入し、攪拌しながら1時間還流した後、白金系金属粒子の前駆体である塩化白金酸水溶液（Pt 42mg/ml）を160ml加えた。

【0081】20分間攪拌し白金系金属粒子の前駆体を懸濁液中に均一に溶解した後、この懸濁液に沈殿剤を添加し、白金系金属粒子の前駆体をPt（OH）₂化した。沈殿剤としては21.0gの炭酸水素ナトリウムを水600mlに溶かした溶液を用い、この溶液を60分間かけて徐々に滴下し、滴下後さらに懸濁液を2時間還流させて、この反応を終了させた。

【0082】この懸濁液をろ過して得られた、Pt (OH)₂ を担持した触媒担体を純水で洗浄した後、さらにこの触媒担体をフラスコに移し、純粋で2時間還流させ、ろ過し、沈殿物を純粋でよく洗浄した。このように洗浄を施した触媒担体を100℃の乾燥機で乾燥した。乾燥させた触媒担体を高純度ジルコニアボートに収納して円筒炉内に配置し、円筒炉内に3% H₂/N₂で流量129 mlでガスを流しながら200℃で10時間還元することで、Pt (OH)₂ を白金化することで、SiO₂-Al₂O₃担体表面に白金微粒子を担持させた触媒粒子24.1 gを得た。

【0083】電極用組成物の調製
50 mlポリ容器に得られた触媒粒子1 g、純水2 gとジルコニアボール(攪拌材:直径5 mmを25 gと直径10 mmを50 g)を加えて攪拌して水中に触媒粒子を分散させた懸濁液を得た。

【0084】さらに、プロトン伝導性物質としてのスルホン酸基を有するフッ素樹脂(デュボン社製ナフィオン)を20%溶解した有機溶媒(1-プロパノール、エタノールと水の混合液)4.5 gに、さらに有機溶媒である2-エトキシエタノール10 gを加え、このプロトン伝導性物質を溶解した有機溶媒と前記懸濁液とを攪拌混合して混合液を得た。

【0085】得られた混合液に導電性粒子としてのグラファイト(平均粒子径3 μm)1 gを加え、卓上型ボールミルで、6時間分散することで電極用組成物を調製した。

【0086】電極の作製

電極の支持体として、集電体を兼ねる撥水処理済のカーボンペーパー(270 μm、東レ社製)を準備し、この支持体上に得られた電極用組成物をコントロールコート(ギャップ750 μm)で塗布した後、電極用組成物を風乾して集電体表面に電極(カソード1)を作製した。得られた電極の厚さは110 μmであった。

【0087】(比較例1)触媒担体としてカーボンブラック(デグサ社製 Printex L、比表面積が150 m²/g、平均粒径0.023 μm)20 gを用いたことを除き、実施例1と同様にして、カーボンブラック担体表面に白金微粒子を担持させた触媒粒子を作製した。ただし、還元後触媒を取り出す際は、ドライアイスで冷却すると共にCO₂による不燃化処理をして触媒粒子を得た。

【0088】この触媒粒子を使用したこと、導電性粒子を加えなかったことを除き、実施例1と同様にして集電体表面に電極(カソードa)を作製した。得られた電極の厚さは100 μmであった。

【0089】(実施例2)触媒担体としてSiO₂-Al₂O₃粉末(エアロジル社製、MOX170、比表面積170 m²/g、平均粒径0.015 μm、Al₂O₃含有量1%)10 gを用いたことを除き、実施例1と全く

同様に、触媒粒子の作成、さらには電極(カソード2)の作成を行った。集電体表面に形成された電極の厚さは100 μmであった。

【0090】(実施例3)白金系金属粒子の前駆体として、塩化白金酸水溶液120 mlと塩化ルテニウム水溶液(Ru:43 mg/ml)60 mlを使用したことを除き、実施例1と同様にして触媒粒子を作製し、SiO₂-Al₂O₃担体表面にPt-Ru合金微粒子を担持させた触媒粒子を作製した。

【0091】さらにこの触媒粒子を用いたこと、集電体として撥水処理を施したカーボンペーパー(厚さ350 μm、東レ社製)を使用し、電極組成物をコントロールコート(ギャップ900 μm)で塗布したことを除き、実施例1と同様にして電極(アノード1)を作製した。

【0092】(比較例2)触媒担体としてカーボンブラック(デグサ社製 Printex L、比表面積が150 m²/g、平均粒径0.023 μm)20 gを用いたことを除き、実施例3と同様にして、カーボンブラック担体表面に白金微粒子を担持させた触媒粒子を作製した。ただし、還元後触媒を取り出す際は、ドライアイスで冷却すると共にCO₂による不燃化処理をして触媒粒子を得た。

【0093】この触媒粒子を使用したことを除き、実施例3と同様にして集電体表面に電極(アノードa)を作製した。得られた電極の厚さは140 μmであった。

【0094】(実施例4)白金系金属粒子として、塩化白金酸水溶液80 mlと塩化ルテニウム水溶液(Ru:43 mg/ml)40 mlを使用したことを除き、実施例2と同様にして触媒粒子を作製し、SiO₂-Al₂O₃担体表面にPt-Ru合金微粒子を担持させた触媒粒子を作製した。

【0095】この触媒粒子を使用したことを除き実施例3と同様にして集電体表面に電極(アノード2)を作製した。得られた電極の厚さは150 μmであった。

【0096】(実施例5)触媒担体として、平均粒径0.050 μm、比表面積50 m²/gのSiO₂粒子(日本エアロジル社製AEROSIL50)20 gを使用したことを除き、実施例1と同様にして電極(カソード3)を作製した。得られた電極の厚さは110 μmであった。

【0097】(実施例6)触媒担体として平均粒径0.02 μm、比表面積170 m²/gのSiO₂粒子(日本エアロジル社製AEROSIL200)20 gを使用したことを除き、実施例2と同様にして電極(カソード4)を作製した。得られた電極の厚さは100 μmであった。

【0098】(実施例7)実施例2と同様にして得られた触媒粒子2 gと水2 gとをメノウ乳鉢に入れて混合した後、導電性粒子としてのグラファイト2 g、ジエチレ

ングリコール4g、造孔剤としての炭酸リチウム0.5gを加えて混練して均一に混合した。

【0099】さらにバインダーとして熱可塑性の樹脂としてのPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）を含有するPTFEディスパージョン1.5g（PTFE固形部60wt%）を加えて混練して全てを一体化した固形物とした。これをロールで延ばして膜厚約80μmのシート形状にした。これを6N硫酸の中に付け、造孔剤を溶解した後、水洗いを複数回繰り返した。この後、ろ紙で余剰の液体成分を吸い取り、さらに、このシート状の固形物を水中に入れ、さらにプロトン伝導性物質としてのスルホン酸基を有するフッ素樹脂（デュボン社製ナフイオン）を20%溶解した有機溶媒（1-プロパノール、エタノールと水の混合液）を添加し、攪拌した後、減圧下で乾燥して有機溶媒および水を除去し、シート状の電極（カソード3）を作製した。

【0100】（実施例8）実施例4と同様にして触媒粒子を作製し、この触媒粒子を使用したことを除き、実施例7と同様にして電極（アノード4）を作製した。

【0101】実施例1乃至8および比較例1、2で用いた触媒担体、白金系金属粒子および導電性粒子を表1に示す。

【0102】（実施例9～13）実施例1～実施例6で作製された電極（および集電体）のうちの表1に示す2つの電極を使用して図3に示すような燃料電池の単セルを以下のようにして組み立てた。

【0103】プロトン伝導性膜としては、膜厚200μm*

*mのスルホン酸基を有するフッ素樹脂（デュボン社製：ナフイオン117）を使用した。それぞれの電極とプロトン伝導性膜との接触面積が10cm²となるように各電極（および集電体）を3.2cm×3.2cmに加工し、電極間にプロトン伝導性膜を挟み、125℃、10分間、100kg/cm²の圧力で熱圧着して、燃料電池を作製した。

【0104】アノード電極には燃料としての2Mメタノール溶液を流量0.6ml/min.で供給し、カソード電極には空気を60ml/min.を供給し、60℃、40mA/cm²での電極間に生じる電圧、およびこの燃料電池の閉回路電圧（OCV）を測定した。を測定して燃料電池評価を行った。その結果を表2に示す。

【0105】（比較例3）比較例1、2で得られた電極を用いたことを除き、実施例9と同様にして燃料電池を作製し、その評価を行った。その結果を表2に示す。

【0106】（実施例14）実施例1で使用したものと同じ集電体を2枚と、実施例9と同じプロトン伝導性膜を準備し、また、実施例7で得られた電極（カソード4）および実施例7で得られた電極（アノード4）を3.2cm×3.2cmに加工した。

【0107】これらを集電体、カソード、プロトン伝導性膜、アノード、集電体の順で積層した後、これを125℃、30分、100kg/cm²の圧力で熱圧着して、燃料電池を作製し、さらに実施例1と同様に燃料電池評価を行った。その結果を表2に示す。

【表1】

	電極名	触媒担体	白金系金属粒子	導電性粒子
実施例1	カソード1	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Pt	C
実施例2	カソード2	〃	Pt	C
実施例3	アノード1	〃	Pt-Ru	C
実施例4	アノード2	〃	Pt-Ru	C
実施例5	カソード3	SiO ₂	Pt	C
実施例6	アノード3	SiO ₂	Pt-Ru	C
実施例7	カソード4	〃	Pt	C
実施例8	アノード4	〃	Pt-Ru	C
比較例1	カソードa	〃	Pt	無
比較例2	アノードb	〃	Pt-Ru	無

【表2】

	カソード	アノード	OCV (V)	電圧 (V)
実施例9	カソード1	アノード1	0.64	0.355
実施例10	カソード2	アノード1	0.65	0.342
実施例11	カソード1	アノード2	0.65	0.336
実施例12	カソード2	アノード2	0.62	0.340
実施例13	カソード3	アノード3	0.61	0.321
実施例14	カソード4	アノード4	0.62	0.331
比較例3	カソードa	アノードb	0.60	0.305

以上の結果から、導電性粒子を加えることで、触媒粒子 50 に導電性機能を持たない親水性のSiO₂を主成分とす

る触媒担体を使用した電極を用いた場合、実施例 9 乃至 14 に示すように、電池性能が向上することが分かる。

【0108】また、 SiO_2 を主成分とする触媒担体のうち、ルイス酸を有する複合酸化物を使用したときに特に電池性能が向上していることが分かる。

【0109】

【発明の効果】 上述したように、本発明によれば、発電効率の高い電極、電極用組成物、それを用いた燃料電池をえることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の燃料電池の基本構成を示す断面図。

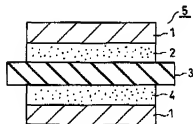
【図2】 本発明の電極の一例を示す概念図。

【図3】 本発明の燃料電池の単セルを示す断面図。 *

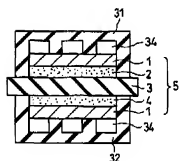
* 【符号の説明】

- 1…集電体
- 2…燃料極
- 3…プロトン伝導性膜
- 4…酸化剤極
- 5…起電部
- 20…電極
- 21…触媒担体
- 22…白金系金属粒子
- 23…触媒粒子
- 24…導電性粒子
- 25…プロトン伝導性物質

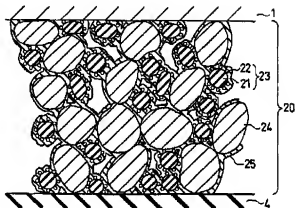
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 米津 麻紀
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 高下 雅弘
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 宮本 浩久
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB01 BB03
BB05 BB06 BB08 BR12 BB13
BB16 BB17 CC06 DD06 DD08
EE02 EE03 EE05 EE06 EE08
EE10 EE11 EE12 EE13 EE17
EE18 EE19 HH05
5H026 AA06 BB03 BB08 CC03 CX05
EE02 EE08 EE12 EE13 HH05